

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-17456

(P2000-17456A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 24/10
A 44 C 27/00
A 47 G 19/00
A 61 L 2/16
C 01 B 33/12

識別記号

F I
C 23 C 24/10
A 44 C 27/00
A 47 G 19/00
A 61 L 2/16
C 01 B 33/12

テマコード*(参考)
C 3B001
3B114
A 4C058
Z 4G072
C 4K044

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-187059

(22)出願日 平成10年7月2日(1998.7.2)

(71)出願人 594022275
大竹 利吉
愛知県瀬戸市萩殿町2-138
(71)出願人 596059222
井澤 敏郎
愛知県瀬戸市山口町31番地
(71)出願人 598087933
森 将
東京都文京区千駄木2-6-9
(72)発明者 井澤 敏郎
愛知県瀬戸市山口町31番地
(74)復代理人 100073287
弁理士 西山 聰一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリカ皮膜を有する金属製品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 金属製品の表面に可撓性、耐傷性、耐食性、耐火性及び抗菌性を付与して、傷が付き難く、損傷や変質を防止できる金属製品、特に貴金属製品を得る。

【解決手段】 シリカアルコキシド、又はシリカを含有するアルコール溶液で調整された超微粒体シリカゾルに、銅又は銀を担持したアパタイトやゼオライト又は雲母、或いは酸化チタンのいずれかを添加して金属製品の表面に塗装し、250°C以下で加熱して厚み1.5μm以内の硬化したシリカ皮膜を被着する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超微粒体シリカによる硬化皮膜を、装飾品や食器等の金属製品の表面に被着したことを特徴とするシリカ皮膜を有する金属製品。

【請求項2】 超微粒体シリカ中に無機質の抗菌剤粉末を含有した請求項1の金属製品。

【請求項3】 抗菌剤粉末が、酸化チタン、或いは銅又は銀を担持したアパタイトやゼオライト又は雲母のいずれかである請求項2の金属製品。

【請求項4】 シリカアルコキシド、又はシリカを含有するアルコール溶液で調整された超微粒体シリカゾルを、装飾品や食器等の金属製品の表面に塗装し、250°C以下で加熱して厚み1.5μm以内の硬化したシリカ皮膜を被着することを特徴とするシリカ皮膜を有する金属製品の製造方法。

【請求項5】 シリカアルコキシド、又はシリカを含有するアルコール溶液のシリカ固形分100重量部に対し、無機質の抗菌剤粉末を15重量部以内添加して超微粒体シリカゾルを形成した請求項4の金属製品の製造方法。

【請求項6】 抗菌剤粉末が、酸化チタン、或いは銅又は銀を担持したアパタイトやゼオライト又は雲母のいずれかである請求項5の金属製品の製造方法。

【請求項7】 金属製品の表面に施した樹脂、漆、ガラス等から成る模様面上に、超微粒体シリカゾルによる硬化皮膜を被着した請求項4又は請求項5又は請求項6の金属製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機質のシリカ皮膜を有する金属製品及び超微粒体シリカゾルを用いたその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、金、白金、銀、銅、錫或いはそれらの合金やメッキによる金属を素材として装飾品、工芸品、食器等の製品が製造され、美麗な造形や模様が施されている。しかしながら、日常の使用過程で他の器物との接触傷や液体気体による変色が必然的に発生している。

【0003】こうした変質防止のために、表面に保護コーティングとして有機質の樹脂膜が施されていたが、シリコン以外のアクリルやポリエステル等では軟質で傷が付き易く、シリコン系も火気、タバコ等で焼損しチャーキング（白粉末化）を生ずる等の問題点がある。

【0004】また、食器等とする場合に望まれる抗菌性の付与については、樹脂質膜に酸化チタンのような光触媒の添加が考えられたが、酸化チタンの強い化学特性により樹脂膜が経時に分解される等の問題点があつて適当な方法が採用されなかつたのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、金属製品の表面に、又はその上面に施された模様面に、硬質な無機質皮膜を形成して可撓性、耐傷性、耐食性、耐火性を付与することで変質を防止できる金属製品及びその製造方法を提供するものである。また、その無機質皮膜に経時に分解されない抗菌性を付与することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このため本発明の金属製品は、超微粒体シリカによる硬化皮膜を装飾品や食器等の金属製品の表面に被着した構成としている。なお、超微粒体シリカ中に無機質の抗菌剤粉末を含有してもよく、抗菌剤粉末が、銅又は銀を担持したアパタイトやゼオライト又は雲母、或いは酸化チタンのいずれかでもよい。

【0007】また、本発明の金属製品及びその製造方法は、シリカアルコキシド、又はシリカを含有するアルコール溶液で調整された超微粒体シリカゾルを、装飾品や食器等の金属製品の表面に塗装し、250°C以下で加熱して厚み1.5μm以内の硬化したシリカ皮膜を被着することを特徴としている。なお、シリカアルコキシド、又はシリカを含有するアルコール溶液のシリカ固形分100重量部に対し、無機質の抗菌剤粉末を15重量部以内添加して超微粒体シリカゾルを形成してもよく、また、抗菌剤粉末が、銅又は銀を担持したアパタイトやゼオライト又は雲母、或いは酸化チタンのいずれかでもよい。さらに、金属製品の表面に施した樹脂、漆、ガラス等から成る模様面上に、超微粒体シリカゾルによる硬化皮膜を被着してもよい。

【0008】ここで、超微粒体シリカを用いるのは、可撓性、耐傷性、耐食性、耐火性に優れた皮膜を形成するためである。本発明では超微粒体シリカ(SiO₂、粒子径が10nm以下)が分散したゾルを用いるのである。

【0009】近年、ゾルゲル法の発達により、アルコールとの直接反応によって金属アルコキシド[一般式Mn(OR)_n M:金属、R:アルキル基]を塩酸等で加水分解する方法により最終的に金属酸化物とアルコールを分離し、1.7nm以下の分子レベルの粒径をもつ金属酸化物粒子が得られる。こうしたゾルゲル法の過程で、金属酸化物が安定したゾル、部分加水分解したゾルやキレート剤を添加した含金属元素アルコール液等が調整されており、本発明ではこのゾルゲル法によるシリカゾルを用いるのである。

【0010】シリカゾルは、シリカ(SiO₂)が負に帯電して水溶液中に分散しており、正に帯電する金属製品に容易に塗着する。塗着方法は、常法の刷毛塗り、スプレー法、浸漬法等が全て利用でき、その微粒体効果によって常温で金属体に接着し、重合してシロキサン構造を形成し、約80~250°Cで約20分の加熱で硬化皮膜を形成するのである。

【0011】この硬化皮膜は、超微粒子が緻密に重合した薄膜であり、その肉厚は約 $1.5\mu\text{m}$ 以下である。この薄いシリカ皮膜は、無機質であるが超微粒体シリカのペアリング作用により極めてフレキシブルであり、金属体を反復して折り曲げても剥離することなく良好な可撓性を保持するものである。

【0012】また、超微粒子の積層によって $0.2\sim1.5\mu\text{m}$ の膜厚で気体の透過を阻止できるのである。このような薄膜特性は独特のもので従来のシリカゾル等では見られなかつたものである。

【0013】また、膨張係数の大きい金属製品では 300°C 以上の高温で歪みが発生するが、本発明のシリカ皮膜が約 $80\sim250^\circ\text{C}$ の低温で得られるため金属製品の破損を防止でき、さらに金属体の表面に施された樹脂質絵の具、漆、七宝等による模様装飾面の上にシリカ皮膜を硬化形成できて、該装飾面の火焰、タバコ等による損傷を阻止できるのである。

【0014】このシリカ皮膜は、透明性であり、硬度は鉛筆硬度 6H （硬化温度 80°C ）～ 9H （硬化温度 200°C ）であり、他品との接触や摺動による傷の発生や摩耗を防止している。さらにシリカ皮膜は、 $800\sim900^\circ\text{C}$ の耐熱性を保持するもので火熱に接触しても損傷を生ぜず、また、経時に変質しないため半永久的に金属の変色性を防止するのである。特に、銅、銀、金、白金等の細工をした貴金属品を還元焰により加熱し*

*でも、気体不透過性のため金属の変色を完全に防止することができるるのである。

【0015】本発明に用いるシリカゾルには、その塗膜の接着性及び硬化性に支障のない範囲で他の金属酸化物のゾルや鉱物の微粒子を添加することができる。例えば、シリカを固形分換算で 100 重量部に対し、酸化チタン、酸化銅のゾルを固形分換算で 15 重量部以下、或いは微粉末の銀又は銅を担持した抗菌剤（例えば、アバタイト、ゼオライト、雲母、モンモリナイト）の粉末を¹⁰添加してもよい。これらの金属酸化物や抗菌剤の抗菌作用によりシリカ皮膜を施した金属製品が優れた抗菌機能を呈し、食器や食料の容器として、或いは衛生材料の収容容器として好適である。

【0016】

【実施例1】シリカゾルとして、富士化学株式会社製、品番ハウトフォームES-Siを用いる。エタノール主体の溶剤で SiO_2 濃度 5 重量%、粘度 1.48CP （ 25°C ）である。試料片として、 $30\times100\times0.7$ （mm）の銅板、銀板及び金板を用い、これをエチルアルコールに浸漬し十分に脱脂した後、風乾してシリカゾルを塗装し、表1に示す温度で加熱しシリカ皮膜を硬化させた。そのシリカ皮膜の膜厚、硬度及び接着性を表1に合わせて示す。

【0017】

【表1】

試料	試料表面	塗装法	硬化（°C/分）	膜厚 μm	硬度	接着度
銅板A	無地	刷毛塗り	200/20	0.5	9H	良好
銅板B	線彫り	浸漬引上	90/30	0.4	7H	良好
銅板C	線彫り	スプレー	180/20	0.3	9H	良好
銀板A	無地	刷毛塗り	200/20	0.4	9H	良好
銀板B	梨地	浸漬引上	90/30	0.5	8H	良好
銀板C	梨地	スプレー	180/20	0.3	9H	良好
金板A	無地	刷毛塗り	200/10	0.4	9H	良好
金板B	梨地	浸漬引上	80/20	0.3	7H	良好
金板C	梨地	スプレー	180/20	0.3	9H	良好

浸漬引上は引き上げ速度 $15\text{cm}/\text{分}$ で行った。

接着度は、ダイヤモンド工具を用い、皮膜に縦横 1mm 間隔で 10 本の筋目を入れて欠落を調べ、その筋目に異常なしを良好とする。

【0018】また、このシリカ皮膜の可撓性及び耐熱性※50※（耐炎性）の実験を行った。まず、表1の全試料を 5R

の銅棒に約360°C巻き付ける操作を同一箇所で10回繰り返したが、全試料とも該皮膜に損傷は見られず、良好な可撓性が確認できた。

【0019】次に、表1の試料の銅板Aと銀板B及びシリカ皮膜を施さない同一寸法の銅板と銀板の試料について、ブンゼンバーナー（酸化焰）に30秒挿入して変化を調べた。無皮膜の銅板及び銀板の試料は酸化して黒色に変色し、布で拭っても変色部はそのままであったのに対し、試料の銅板Aと銀板Bは挿入部にスートが付着したが布で拭うと簡単にスートが除去され、他に変色は見られず、シリカ皮膜も溶損せず、耐熱性に優れる結果となつた。

【0020】

【実施例2】シリカゾルとして、富士化学株式会社製、品番ハットフォームMS-SIを用いる。テルビネオールのキレート剤入り溶剤でSiO₂濃度5重量%、粘度1.8CP(25°C)である。試料片として、梨地仕上げの銀板150×150×0.7(m/m)の上面の中央に、漆で約70m直径の花鳥模様(一部金蒔絵)を描いたものを2枚用いる。この試料片を超音波洗浄器(AC50-60HZ)で1分間洗浄して風乾した後、シリカゾル中に1分間浸漬して取り出し、十分風乾した後、100°Cで10分、ついで200°Cで15分間加熱してシリカ皮膜(膜厚約0.5μm)を硬化形成させた。

【0021】得られたシリカ皮膜は、透明で良好に接着しており、良好な可撓性を保持し、硬度は鉛筆硬度9Hであった。これらの試料にタバコの着火部を接触させた*

*が何らの損点も生じなかつたのである。このためシリカ皮膜下の漆による模様部が充分保護されていたのである。

【0022】

【実施例3(TiO₂抗菌剤添加】実施例1のシリカゾルを用い、固形分換算のシリカ100重量部について15重量部の酸化チタン(TiO₂粒径7nm、石原産業株式会社製STS-01)を添加し、急速攪拌して均質に分散させた複合ゾルを調整する。

10 【0023】試料片として、50×50×0.7(m/m)の銀板及び金板、50×50×0.2(m/m)の白金板を用い、この試料をエチルアルコールに浸漬し、十分に脱脂して風乾後、複合ゾル中に入れ浸漬法(引上げ速度1.5cm/分)で塗装し、100°Cで10分、ついで200°Cで20分間加熱してシリカ皮膜(膜厚約0.5μm)を硬化形成させた。

【0024】その抗菌性の実験は、シェークフラスコ法でブドウ球菌を測定、菌濃度約6.8×10⁵Cfu/ml、振とう条件は、温度37°C、振とう幅4cm、振とう速度約120回/分、振とう時間24時間とし、蛍光灯15W(高さ20cm)1本を用い、試料と同寸法で抗菌剤塗膜のない金、銀、白金板を対照区とする。ここで、菌液(ブドウ球菌n=3)を本例試料及び対照区にコーティングし、蛍光灯を24時間照射し、菌数の変化により抗菌性を判定した。その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	初期値	銀板	金板	白金板
試料	6.8×10 ⁵	9.8×10	4.1×10 ²	3.5×10
対照区		0.9×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻⁴	2.3×10 ⁻⁴

【0026】

【実施例4(Ag-雲母添加】実施例1のシリカゾルを用い、固形分換算のシリカ100重量部について15重量部のAg-雲母を添加し、急速攪拌して均質に分散させた複合ゾルを調整する。ここで、Ag-雲母は、膨潤性雲母Na_{0.8}Mg_{2.2}Li_{0.8}(Si₄O₁₀)F₂をAgNO₃(濃度10%溶液)中に浸漬しイオン交換し、Ag_{0.8}Mg_{2.2}Li_{0.8}(Si₄O₁₀)F₂としたもので、粒径400メッシュのフレーク状としている。

【0027】試料片として、実施例3と同様に、50×50※

※×0.7(m/m)の銀板及び金板、50×50×0.2(m/m)の白金板を用い、この試料をエチルアルコールに浸漬し、十分に脱脂して風乾後、複合ゾル中に入れ浸漬法(引上げ速度1.5cm/分)で塗装し、100°Cで10分、ついで200°Cで20分間加熱してシリカ皮膜(膜厚約0.5μm)を硬化形成させた。その抗菌性の実験も実施例3と同様にして行い、その結果を表3に示す。

【0028】

【表3】

	初期値	銀板	金板	白金板
試料	7.3×10^5	5.5×10	6.6×10	4.8×10
対照区		6.8×10^4	9.7×10^4	6.7×10^4

【0029】表2及び表3から、実施例3のTiO₂抗
菌剤を有するシリカ皮膜及び実施例4のAg-雲母を有す
るシリカ皮膜はいずれも良好な抗菌効果が認められた。

【0030】

【発明の効果】本発明の請求項1によると、硬質なシリ
カ皮膜の形成によって可撓性、耐傷性、耐食性、耐火性
に優れる金属製品となり、請求項2では抗菌性を付与で
きて食器や容器等の衛生器具となり、請求項3では、そ*

10*の抗菌性付与が簡単にできるのである。また、請求項4
では、低温焼成で容易にシリカ硬化皮膜を形成できて、
可撓性、耐傷性、耐食性、耐火性に優れる金属製品が得
られるのである。請求項5では、抗菌性を付与できるの
であり、請求項6では、その抗菌性付与が簡単にできる
のである。さらに請求項7では、金属製品の表面に施
した樹脂、漆、ガラス等から成る模様面上にもシリカ硬
化皮膜を被着できるのである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3B001 AA40 CC07 CC36
 3B114 AA02 BB07 CC17
 4C058 AA06 BB02 CC01
 4G072 AA28 AA35 AA37 BB09 CC11
 CC13 FF04 GG01 GG03 HH18
 HH30 JJ11 JJ38 LL06 LL11
 MM01 MM02 NN21 PP01 PP17
 RR05 RR12 UU30
 4K044 AA01 AB05 AB06 BA11 BA12
 BA14 BB01 BB11 BC00 BC02
 BC05 BC06 BC09 BC11 CA21
 CA27 CA29 CA53 CA62

DERWENT-ACC-NO: 2000-157084

DERWENT-WEEK: 200014

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silica plated metal product e.g.
accessories, tableware, etc
adheres silica on their surface

INVENTOR: IZAWA T

PATENT-ASSIGNEE: IZAWA T[IZAWI] , MORI T[MORII] ,
OTAKE T[OTAKI]

PRIORITY-DATA: 1998JP-187059 (July 2, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2000017456 A	January 18, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP2000017456A	N/A	1998JP- 187059	July 2, 1998

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	A47G19/00 20060101

CIPS	A44C27/00 20060101
CIPS	A61L2/16 20060101
CIPS	C01B33/12 20060101
CIPS	C23C24/10 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2000017456 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A skin layer for metal objects is formed by adhering super fine particle silica on their surface and hardening them.

USE - Used in metal product objects like accessories, tableware and technical products made of gold, platinum, silver, copper, tin, etc.

ADVANTAGE - Metal goods with excellent flexibility, flaw resistability, corrosion resistance and fire resistance are obtained as a result of coating with silica layer. The antimicrobial powder in the silica provided hygienic tableware.

TITLE-TERMS: SILICA PLATE METAL PRODUCT ACCESSORY
TABLEWARE ADHERE SURFACE

DERWENT-CLASS: D22 E32 M13 P23 P27 P34

CPI-CODES: D09-A01A; E31-P01; M13-B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code B114 B702 B720
B831 C108 C800 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M720 N514 Q030
Q462 Q464 Specific Compounds
R01694 Registry Numbers 107016

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- NUMBERS: ; 1694U ; 1694P ;
1966U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2000-049200

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2000-117447